

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/031254 A1(51) 国際特許分類: C08G 8/04, C08J 5/04,  
B22C 1/22, C04B 35/634 // C08L 61:04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012568

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 1 日 (01.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-292783 2002 年 10 月 4 日 (04.10.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
イーテック (E-TEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒554-0024 大  
阪府 大阪市 此花区 島屋四丁目 2 番 7-3 1 4 号 Os-  
aka (JP). 大阪府 (OSAKA PREFECTURAL GOVERN-  
MENT) [JP/JP]; 〒540-0008 大阪府 大阪市 中央区 大手  
前 2 丁目 1 番 2 2 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 勲 (WATAN-  
ABE, Isao) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市 此花区島屋四丁目 2 番 7-3 1 4 号 株式会社イーテック  
内 Osaka (JP). 橋堂 忠 (KITSUDO, Tadashi) [JP/JP]; 〒  
591-8003 大阪府 堺市 船場町 1 4 7 番地 Osaka (JP). 広  
畑 健 (HIROHATA, Takeshi) [JP/JP]; 〒586-0044 大阪府  
河内長野市 美加の台 1-3 5-3 Osaka (JP).(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒  
541-0045 大阪府 大阪市 中央区 道修町 1-7-1 北浜  
T N K ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, RU, US, VN.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COLD-CURING BINDER AND PROCESS FOR PRODUCING MOLDING WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 非加熱硬化型バインダー及びそれを用いた成形体の製造方法

(57) Abstract: A cold-curing binder; and a process for producing a phenolic resin molding with the binder. Also provided are: a porous ceramic molding obtained by curing the binder and a ceramic without heating the mixture and then burning the cured mixture obtained; and a process for producing the porous ceramic molding. The cold-curing binder comprises as major ingredients a tri- or tetrafunctional phenol compound having one or two electron-donating groups on the phenolic benzene ring, a crosslinking agent, and a catalyst.

(57) 要約: 本発明は、非加熱硬化型バインダー、及びそれを用いたフェノール系樹脂成形体の製造方法を提供する。また、上記のバインダー及びセラミックを非加熱条件下で硬化することにより硬化体を得、該硬化体を焼成して得られる多孔質セラミック成形体、及びその製造方法を提供する。フェノールのベンゼン環上に 1 又は 2 個の電子供与性基を有する 3 又は 4 官能性フェノール系化合物、架橋剤、及び触媒を主成分として含有する非加熱硬化型バインダー、及びそれを用いたフェノール系樹脂成形体の製造方法に関する。

WO 2004/031254 A1

## 明 細 書

## 非加熱硬化型バインダー及びそれを用いた成形体の製造方法

5

技術分野

本発明は、非加熱条件下で混合し硬化させることができる非加熱硬化型バインダー、及びそれを用いた成形体の製造方法に関する。

背景技術

10        フェノール樹脂は、一般に、3官能性モノマーであるフェノールと2官能性モノマーであるホルムアルデヒドとを酸又は塩基触媒下で反応させることにより、それぞれ一旦ノボラック又はレゾールとして製造される。レゾールは加熱により自己硬化し、ノボラックは硬化剤とともに加熱すると硬化する。

15        近年、鋳造型技術においてフェノール樹脂バインダーの研究が盛んに行われている。このフェノール樹脂バインダーは、主に熱硬化型、常温硬化型、ガス硬化型のものに分類される。特に常温硬化型フェノール樹脂バインダーは、鋳型の強度、崩壊性、硬化速度の改善、環境改善を目的とした技術開発が行われている。常温硬化型フェノール樹脂バインダーとしては、これまで一旦低分子フェノール類とアルデヒド類とを反応させて樹脂化したもの、すなわちフェノール樹脂成分  
20        (レゾール、ノボラック等)が依然として用いられている。

25        また、フェノール樹脂をバインダーとして使用する場合は、硬化させるために硬化剤と共に金型を用いて加熱プレスする方法が採用されている。例えば、セラミック等の無機組成物を成形して固めるためには、通常、相当量のバインダー樹脂と無機組成物を混合し、金型を用いた成形機にて150℃以上の高温で加熱する必要がある。そのため、多大なエネルギーを要すると共に高価な加熱設備を設ける必要がある。加えて、加熱時には、有害物質の揮散の恐れがあり、作業環境及び人体への健康面からも多くの問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決乃至大幅に軽減できる、非加熱硬化型バインダーを提供することにある。また、本発明の目的は、該非加熱硬化型バインダーを用いた各種のフェノール系樹脂成形体の製造方法をも提供することにある。

- 5      本発明者は、上記目的を達するために鋭意研究を重ねた結果、特定のフェノール系化合物と架橋剤とを特定条件下で反応させることにより、レゾールやノボラックを経ずに、しかも加熱工程を設けることなく硬化させることができることを見出し、さらにこれを発展させることにより本発明を完成するに至った。

10      即ち、本発明は、下記の非加熱硬化型バインダー、それを用いたフェノール系樹脂成形体の製造方法等を提供するものである。

1.    フェノールのベンゼン環上に1又は2個の電子供与性基を有する3又は4官能性フェノール系化合物、架橋剤、及び触媒を主成分とする非加熱硬化型バインダー。
2.    3又は4官能性フェノール系化合物が、1, 2-ジヒドロキシベンゼン、  
15    1, 3-ジヒドロキシベンゼン（レゾルシン）、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、メタクレゾール、及び3, 5-ジメチルフェノールからなる群から選ばれる少なくとも1つである項1に記載の非加熱硬化型バインダー。
3.    架橋剤が、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、  
20    及びテレフタルアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルデヒド化合物、及び／又は、オルソキシレングリコール、パラキシレングリコール、メタキシレングリコール、1, 3, 5-トリメチロールベンゼン、1, 2, 4-トリメチロールベンゼン、及び1, 2, 3-トリメチロールベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも1つのキシレングリコール類である項1又は2に記載の非  
25    加熱硬化型バインダー。
4.    触媒が、酸触媒又は塩基触媒である項1, 2又は3に記載の非加熱硬化型バインダー。
5.    酸触媒が、無機酸触媒又は有機酸触媒である項4に記載の非加熱硬化型バインダー。

6. 塩基触媒が、無機塩基触媒又は有機塩基触媒である項4に記載の非加熱硬化型バインダー。
7. 3又は4官能性フェノール系化合物1モル部に対し、架橋剤0.2~2.0モル部、酸0.005~0.3モル部を含有する項5に記載の非加熱硬化型バインダー。
- 5 8. 3又は4官能性フェノール系化合物1モル部に対し、架橋剤0.2~2.0モル部、塩基 $10^{-5}$ ~0.3モル部を含有する項6に記載の非加熱硬化型バインダー。
9. フェノールのベンゼン環上に1又は2個の電子供与性基を有する3又は4官能性フェノール系化合物と溶剤とを含む第1液、及び架橋剤と触媒と溶剤とを含む第2液からなる非加熱硬化型バインダーキット。
- 10 10. フェノールのベンゼン環上に1又は2個の電子供与性基を有する3又は4官能性フェノール系化合物と触媒と溶剤とを含む第1液、及び架橋剤と溶剤とを含む第2液からなる非加熱硬化型バインダーキット。
11. 基材、項1~8のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダー、及び必要に応じ溶剤を含む混合物を、非加熱条件下で成形・硬化することを特徴とするフェノール系樹脂成形体の製造方法。
- 15 12. さらに、得られる硬化物を焼成することを特徴とする項11に記載の製造方法。
13. 基材が、セラミック、炭素、天然鉱物、ガラス、金属、木粉、パルプ、綿屑、布チップ、及び紙からなる群から選ばれる少なくとも1つである項12に記載の製造方法。
- 20 14. 項11~13のいずれかに記載の製造方法により製造されるフェノール系樹脂成形体。
15. 鋳物砂、溶剤、及び項1~8のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダーを混合する工程(A)、及び得られる混合物を成形用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程(B)からなる鋳物用砂型の製造方法。
- 25 16. 項15に記載の製造方法により製造される鋳物用砂型。
17. セラミック粉末、界面活性剤、溶剤、燐酸塩化合物、及び項1~8のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダーを混合する工程(C)、得られる混合物を成形用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程(D)、及び得られる硬

化物を 600～1900℃で焼成する工程（E）からなる多孔質セラミック成形体の製造方法。

18. 項 18 に記載の製造方法により製造される多孔質セラミック成形体。

19. セラミック粉末、磷酸塩化合物（水和物）、及び項 1～8 のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダーを混合する工程（F）、得られる混合物を成形用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程（G）、及び得られる硬化物を 600～1900℃で焼成する工程（H）からなるセラミック成形体の製造方法。

20. 項 19 に記載の製造方法により製造されるセラミック成形体。

21. 焼結マグネシア若しくは電融マグネシア又は電融スピネル若しくは焼結スピネル、非水系溶剤、及び項 1～8 のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダーを混合する工程（I）、得られる混合物を匣鉢用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程（J）、及び得られる硬化物を 600～1900℃で焼成する工程（K）からなる匣鉢の製造方法。

22. 成形方法がスリップキャスト成形である項 21 に記載の製造方法。

23. 炭素繊維に、溶剤及び項 1～8 のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダーを含む混合物を接触させて塗膜を形成し、該塗膜を非加熱条件下で硬化させた後、得られた硬化塗膜を焼成することを特徴とする炭素／炭素複合材料の製造方法。

24. 項 23 に記載の製造方法により製造される樹脂の残炭率が 60%以上である炭素／炭素複合材料。

以下、本発明について詳細に説明する。

#### I. 非加熱硬化型バインダー

本発明の非加熱硬化型バインダーは、3 又は 4 官能性フェノール系化合物（フェノールのベンゼン環上に 1 又は 2 個の電子供与性基を有するもの）、架橋剤、及び触媒を主成分とする。

本発明の非加熱硬化型バインダーは、上記の成分を非加熱条件下で混合することにより硬化反応が進行するという特徴を有している。ここで、非加熱とは加熱処理を必要としないという意味であり、非加熱硬化型とは加熱処理をすることなく自然に硬化が進行することを意味する。すなわち、本発明の場合、通常、常温

下（例えば、0～35℃程度）で上記の成分を混合すれば反応が進行する。

本発明で用いられる3又は4官能性フェノール系化合物は、フェノールのベンゼン環上に1又は2個の電子供与性基を有している。ここで、3又は4官能性とは、フェノールのベンゼン環の3個又は4個の炭素原子が架橋剤と反応しうる性質を有することをいう。3又は4官能性フェノール系化合物の電子供与性基としては、フェノールのベンゼン環上に置換してベンゼン環上の電子密度を増加しうる基であり、3次元硬化反応に悪影響を与えない基であればよい。例えば、水酸基、低級アルキル基、低級アルコキシ基等が挙げられる。

低級アルキル基としては、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、i-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が例示される。好ましくは、メチル基、エチル基である。

低級アルコキシ基としては、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、i-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等が例示される。好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

3又は4官能性フェノール系化合物の具体例としては、1,2-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシベンゼン（レゾルシン）、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、メタクレゾール、3,5-ジメチルフェノールが例示される。これらからなる群から選ばれる少なくとも1つを用いることができる。このうち、反応性、取り扱い易さ、安全性、コスト等の点から、レゾルシンが好適に用いられる。また、水溶性バインダーすなわち溶剤として水を使用するバインダーの場合は前3者が望ましく、非水系バインダーすなわち溶剤として水を使用しないバインダーの場合はであれば後2者が望ましい。

本発明で用いられる架橋剤は、3又は4官能性フェノール系化合物のベンゼン環上の炭素原子と反応し、具体的には、フェノール性水酸基のオルソ、パラ位のベンゼン環の炭素と反応して脱水縮合し高分子架橋し得るものである。架橋剤としては、各種アルデヒド類、キシレングリコール類が挙げられる。ここでいうア

ルデヒド類とは、特に限定されないが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等の2官能性アルデヒド；フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド等の4官能性アルデヒド等が例示される。環境への負荷低減を考慮すると、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドがより望ましい。キシレングリコール類は、特に限定されないがオルソキシレングリコール、パラキシレングリコール、メタキシレングリコール、1, 3, 5-トリメチロールベンゼン、1, 2, 4-トリメチロールベンゼン、1, 2, 3-トリメチロールベンゼン等が例示される。

本発明で用いられる触媒は、公知の触媒を用いることができ、例えば、酸触媒、塩基触媒が挙げられる。

酸触媒としては、上記の高分子架橋反応（脱水縮合反応）の触媒として用いられるものであれば特に限定はなく、公知の無機酸又は有機酸が用いられる。例えば、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸等の鉱酸；パラトルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸；三フッ化ホウ素、四塩化チタン、塩化アルミニウム等のルイス酸等公知の酸が広く使用できる。反応後、フェノール系樹脂内に酸を残存させないためには塩酸等の揮発性の酸が望ましく、作業性、環境等を考慮するとパラトルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸が望ましい。

塩基触媒としては、上記の高分子架橋反応（脱水縮合反応）の触媒として用いられるものであれば特に限定はなく、公知の無機塩基又は有機塩基が用いられる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア（水溶液であってもよい）、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の無機塩基；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、ピリジン、N, N-ジメチルアミノピリジン（DMAP）、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン（DBU）、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン（DBN）、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等の有機塩基等公知の塩基が広く使用できる。反応後、フェノール系樹脂内に塩基を残存させないためには有機塩基等の加熱により

揮発性乃至分解性を有する塩基が望ましく、作業性、環境等を考慮するとアンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンが望ましい。

- さらに、本発明の非加熱硬化型バインダーには、必要に応じて添加剤を配合することもできる。添加剤としては、例えば、充填剤、可塑剤、促進剤、滑剤、着色剤、変性剤、安定剤、酸化防止剤、界面活性剤等が挙げられる。これらの添加剤は、用いる用途に応じ適宜選択される。

## II. 非加熱硬化型バインダーキット

本発明の非加熱硬化型バインダーは、取り扱いの簡便さを考慮して以下のようなキットを調製して使用することも可能である。

- 例えば、上記 3 又は 4 官能性フェノール系化合物と溶剤とを含む第 1 液と、架橋剤と溶剤とを含む第 2 液を調製してキットとすることができる。これらの 2 液を混合し触媒を加えて硬化させる。この場合、触媒をあらかじめ第 1 液又は第 2 液に添加しておいて、その後第 1 液と第 2 液とを混合し硬化させてもよい。

- 或いは、上記第 2 液において常温（例えば、0～35℃程度）で液体の架橋剤を用いた場合は、溶剤を用いずに第 2 液とすることも可能である。

第 1 液と第 2 液で用いる溶剤は、同一か又は互いによく混和しうるものが好ましい。バインダーの各成分に固体のものを含む場合は、バインダーがこれらの溶剤に溶解し十分に分散するため、均質なフェノール系樹脂成形体を得ることができる。

## III. フェノール系樹脂成形体の製造方法

本発明のフェノール系樹脂成形体は、基材、上記の非加熱硬化型バインダー、及び必要に応じ溶剤を含む混合物を、非加熱条件下で成形し硬化させることにより製造される。

- 本発明のフェノール系樹脂成形体の製造に用いられる基材とは、フェノール系樹脂成形体の骨材となりうるものを意味するがその材質、形状等は公知のものを採用しうる。例えば、セラミック、炭素、天然鉱物、ガラス、金属等の無機系基材、木粉、パルプ、綿屑、布チップ、紙（クラフト紙、リント紙等）等の有機系基材等が挙げられる。それらからなる群から選ばれる少なくとも 1 つを選択することができる。該基材の形状は、その目的に応じて適宜選択することができ、粉



末状、粒状、フレーク状、シート状、板状等の種々の形態が例示される。

- ここでセラミックとしては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ベリリウム、酸化セリウム、酸化クロム、酸化コバルト、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化タリウム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化イットリウム、
- 5 酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の酸化物；これらの複合酸化物（ムライト、スピネル等）；ホウ化アルミニウム、ホウ化バリウム、ホウ化カルシウム、ホウ化セリウム、ホウ化ハフニウム、ホウ化ランタン、ホウ化ストロンチウム、ホウ化イットリウム等ホウ化物；窒化アルミニウム、窒化クロム、窒化ケイ素、窒化チタン等の窒化物；炭化ホウ素、炭化クロム、炭化ハフニウム、炭化モリブデン、炭化ケイ素、炭化タンタル、炭化タリウム、炭化タングステン、炭化イットリウム、炭化ジルコニウム等の炭化物が挙げられる。また、これらからなる群から選ばれる1種或いは2種以上の混合物であってもよい。
- 10

- 炭素としては、例えば、黒鉛、ダイヤモンド、カルビン、コークス、木炭、すす、カーボンブラック、ダイヤモンドライクカーボン、炭素繊維、ガラス状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ等が挙げられる。
- 15

- 天然鉱物としては、例えば、珪石、白土、珪藻土、シリカブラック、パーライト、貢石、ゼオライト、粘土、カオリン、ベントナイト、水酸化マグネシウム、マグネサイト、マグネシア、水酸化カルシウム、石灰石、セッコウ、アパタイト、タルク、かんらん石、コージェライト、セピオライト、ドロマイト、珪灰石、珪酸ジルコン、長石、赤泥、レンガ、雲母、鋳物砂等が挙げられる。
- 20

ガラスとしては、例えば、ソーダ石灰ガラス、カリ石灰ガラス、水ガラス、石英ガラス等が挙げられる。

- 金属としては、例えば、亜鉛、スズ、アルミニウム、クロム、チタン、マグネシウム、ベリリウム、銅、マンガン、タングステン等の中から適宜選択して用いることができる。
- 25

本発明の非加熱硬化型バインダーとともに使用される溶剤は、上記の各成分を溶解或いは懸濁（分散）しうるものであり重合反応に悪影響を与えないものであれば特に限定はない。具体的には、水；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロピルアルコール等のアルコール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジ

オキサン等の環状エーテル化合物等が例示される。これらからなる群から選ばれる少なくとも1つを用いることができる。なお、水に対して不安定な基材（例えば、MgO、CaO等）を用いる場合は、非水系溶剤（例えば、アルコール系溶媒）を用いることが好ましい。

- 5 溶剤の使用量は、適宜選択可能であるが、通常、上記3又は4官能性フェノール系化合物の濃度が0.05～10モル/L程度、好ましくは、0.1～5モル/L程度に設定すればよい。なお、添加剤の使用量は用途に応じ適宜選択することができる。

- 10 本発明のフェノール系樹脂成形体の製造法における非加熱硬化型バインダーの架橋剤の配合量は、通常、上記3又は4官能性フェノール系化合物1モル部に対し、0.2～2.0モル部程度であればよく、具体的には、架橋剤が2官能性アルデヒドの場合は、1.1～1.7モル部程度（好ましくは、1.4～1.6モル部程度）であり、架橋剤が4官能性アルデヒドの場合は、0.75～1.5モル部程度（好ましくは、0.75～1.1モル部程度）であればよい。また、本発明の製造方法では、通常、無触媒でも2～4週間程度でゲル化した後硬化するが、反応を促進させるためには触媒を添加するのが好ましい。

- 20 触媒の配合量は、通常、上記3又は4官能性フェノール系化合物1モル部に対し、 $10^{-5}$ ～0.3モル部程度であればよい。具体的には、酸触媒の場合は、上記3又は4官能性フェノール系化合物1モル部に対し、0.005～0.3モル部（好ましくは、0.01～0.1モル部）程度であればよく、塩基触媒の場合は、 $10^{-5}$ ～0.3モル部（好ましくは、 $10^{-4}$ ～ $10^{-2}$ モル部）程度であればよい。また、基材にマグネシアを含有する場合は、無触媒でも24～48時間経過すると硬化する。

- 25 本発明のフェノール系樹脂成形体は、例えば、非加熱硬化型バインダーの各成分と溶剤と必要に応じ添加剤とをあわせたもの（以下「非加熱硬化型バインダー溶液」ともいう）と基材とを混合して製造されるが、非加熱硬化型バインダー溶液は、基材100重量部に対し、通常、1～250重量部程度を用いればよい。

本発明のフェノール系樹脂成形体は、上記の非加熱硬化型バインダー溶液と基材を接触或いは混合した後、必要に応じ適当な成形用型枠に入れて非加熱条件下で硬化、成形すればよい。上記接触とは、基材を非加熱硬化型バインダー溶液に

含浸させること、非加熱硬化型バインダー溶液を基材に塗布すること等を含むものである。また、上記混合とは、非加熱硬化型バインダー溶液と基材を攪拌、振とう等の公知の方法により混ぜ合わせることをいう。

- 特に、基材が粉末状等の場合は、非加熱硬化型バインダー溶液と基材の均一混合物を、非加熱条件下で公知の成形方法を用いて成形、硬化させることができる。成形方法としては、例えば、高圧プレス成形、冷間等方成形（CIP）、スリップキャスト成形、CIM 成形、MIM 成形等が挙げられる。特に、本発明の非加熱硬化型バインダーを採用することにより、高圧プレス成形、冷間等方成形（CIP）のような高圧条件で高価な装置を必要としない、スリップキャスト成形が可能となる点に特徴を有している。

- また、平板状の基材に塗布する場合は、公知の方法で基材に非加熱硬化型バインダー溶液をコーティング及び／又は含浸させ乾燥すればよい。コーティング方法としては、ディップコーティング、スピンコーティング、刷毛塗り、ロールコーティング、スプレーコーティング等の公知の方法が採用される。乾燥方法は、公知の方法で行えばよい。ここで、平板状基材としては、例えば、紙、平板ガラス、プラスチック等が例示される。

- 得られる本発明のフェノール系樹脂のグリーン成形体は、それ自身強固で安定であるが、必要に応じさらに不活性ガス雰囲気（例えば、窒素、アルゴン）中で焼成して、炭素焼成体又はセラミック焼結体として成形体を得ることもできる。焼成温度は、通常 600～1900℃程度であり、用いる基材の種類や使用量に応じてこの範囲で適宜選択することができる。このようにして、焼成工程を経ることにより強固な炭素焼成体又はセラミック焼結体が製造される。

- 本発明の非加熱硬化型バインダーは、焼成後の成形体におけるマトリックス樹脂として高い残炭率を有している。そのため、基材と共に非常に強固な成形体を製造することができる。特に、炭素／炭素複合材料用のバインダーとして樹脂の残炭率に優れている。

また、本発明のフェノール系樹脂成形体は、上記の基材、上記の非加熱硬化型バインダー、及び必要に応じ溶剤を含む混合物に、さらに、無機系バインダーを添加し、非加熱条件下で成形、硬化させて製造することもできる。この場合も、

上記と同様にしてフェノール系樹脂成形体を製造することができる。得られるグリーン成形体は、それ自身強固で安定であるが、さらに必要に応じて不活性気体（例えば、窒素、アルゴン）中、600～1400℃程度（好ましくは、800～1000℃程度）の温度で焼成することにより、ガラス状炭素を主なマトリクスとする焼成体が得られる。また、大気中で焼成した場合は、無機バインダーが硬化したものを主なマトリクスとする焼成体が製造される。

さらに、本発明のフェノール系樹脂成形体は、無機系のバインダーに加えさらに導電性基材（黒鉛、金属、カーボンブラック、カーボンナノチューブ等）を含有させることにより、EMIシールド材料、帯電防止材料等を製造することも可能である。

以上のように、本発明のフェノール系樹脂成形体の製造方法によれば、原料の3又は4官能性フェノール系化合物から一旦中間体としてノボラックやレゾール等のフェノール系樹脂を経ることなく1段階で硬化させることができ、かつ硬化時に加熱処理を必要としない。すなわち、原料を配合、混合するだけで自らの反応熱により重合反応が促進されて硬化するため取り扱いが容易であり、高価な加熱処理設備を設ける必要がない。

また、本発明のフェノール系樹脂成形体の製造法において、添加する酸の使用量、3又は4官能性フェノール系化合物の種類、使用する溶剤の使用量等を選択することにより、硬化速度を調節することができるため、可使時間を任意に設定することができる。すなわち、ほぼ瞬間的に硬化させることも、注型等に要する可使時間を考慮してゆっくりと硬化させることも可能である。得られるフェノール系樹脂成形体は、寸法安定性もよく、高い強度を有している。

また、本発明の非加熱硬化型バインダーを用いることにより、複雑かつ精密なフェノール系樹脂成形体を簡便に製造することもできる。

さらに、本発明の非加熱硬化型バインダーは、基材を省略し非加熱硬化型バインダー成分のみでも成形できるという特徴を有している。

#### IV. 本発明の非加熱硬化型バインダーの用途

本発明の非加熱硬化型バインダーは、上述のフェノール系樹脂成形体の製造原料等として用いられるが、その使用目的に応じ極めて広範な用途に用いることが

できる。以下、その用途を具体的に例示する。

### 鋳物用砂型

本発明は、上記の非加熱硬化型バインダーを用いたフェノール系樹脂成形体の製造方法の具体例として、鋳物用砂型の製造方法をも提供する。

- 5      本発明の鋳物用砂型の製造法は、鋳物砂、溶剤、及び非加熱硬化型バインダーを混合する工程（A）、及び得られる混合物を成形用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程（B）からなる。

- 10      工程（A）の鋳物砂としては、ムライト、ケイ砂、ジルコン砂、クロマイト砂、オリビン砂、及びこれらの再生砂等が例示される。その平均粒径は、50～1200  $\mu$ m程度であり、好ましくは、150～250  $\mu$ m程度である。具体的は、伊藤忠セラテック社製のセラビーズが例示される。非加熱硬化型バインダー及び溶剤は、上述のものを採用しうる。

- 15      上記の各原料を配合量は、鋳物砂100重量部に対して、溶剤10～30重量部程度、非加熱硬化型バインダーの各成分の合計量が1～5重量部程度であればよい。原料を配合し、均一に混合する方法は、混練用ミル等の公知の方法を採用すればよい。

- 20      工程（B）は、工程（A）で得られる混合物を、硬化が始まる前に適当な成形用型枠に流し込み、反応させ硬化させる。もちろん非加熱条件下で反応させればよく、例えば、外気温が常温程度でも速やかに硬化反応が進行する。硬化反応が終了後、成形用型枠をはずして鋳物用砂型を得る。なお、得られた鋳物用砂型に熔融金属を流し込む工程を考慮すると、工程（A）で溶剤として水を用いた場合は、得られる鋳物用砂型を自然乾燥法、マイクロウェーブ法等の公知の方法で乾燥させておくことが好ましい。

### 多孔質セラミック成形体

- 25      本発明は、上記の非加熱硬化型バインダーを用いた多孔質セラミック成形体の製造方法をも提供する。

本発明の多孔質セラミック成形体の製造方法は、セラミック粉末、界面活性剤、溶剤、磷酸塩化合物、及び非加熱硬化型バインダーを混合する工程（C）、得られる混合物を成形用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程（D）、及び得られる硬化物を600～1900℃で焼成する工程（E）からなる。

つまり、本発明の多孔質セラミック成形体は、セラミック粉末と上記バインダーから得られる成形硬化物を、焼成工程に付すことにより製造される。本製造方法は、その焼成工程でフェノール系樹脂成分及び界面活性剤を消失させた後、無機系バインダーとして添加する磷酸塩化合物により硬化又は焼結させることを特徴とする。

工程（C）のセラミックとしては、前記「III. フェノール系樹脂成形体の製造方法」に記載されたセラミックが例示されるが、特に、SiC、B<sub>4</sub>C、アルミナ、シリカ、ムライト、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ジルコニア等が挙げられる。そのうち、成形体の対スポーリング性を向上させるためには、ムライトが好ましい。耐熱性、靱性の点からは、アルミナ、シリカ、ジルコニアが好ましい。セラミック粉末の平均粒径は、分散性を考慮して、通常、10～500 μm程度、好ましくは 50～300 μm程度であればよい。また、セラミックは、軽量骨材の中

空球として、シラスバルーン、アルミナバルーン等の各種中空球を用いてもよい。

界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤のいずれも使用しうる。陰イオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩（脂肪酸セッケン等）、スルホン酸塩（アルキルベンゼンスルホン酸等）、硫酸エステル塩（アルキル硫酸エステル塩等）、リン酸エステル塩（アルキルリン酸エステル塩等）、ホスホン酸塩（アルキルベンゼンホスホン酸塩等）等が例示される。陽イオン界面活性剤としては、アミン塩（第1～3級アミン塩等）、第4級アンモニウム塩（テトラアルキル第4アンモニウム塩等）、ホスホニウム塩、スルホニウム塩等が挙げられる。両イオン性界面活性剤としては、ベタイン（長鎖アルキルアミノ酸等）、スルフォベタイン、サルフェートベタイン等が例示される。非イオン性界面活性剤としては、脂肪酸モノグリセリン・エステル、脂肪酸ポリグリコール・エステル、脂肪酸ソルビタン・エステル、脂肪酸ショ糖エステル、脂肪酸アルカノール・アミド、ポリエチレングリコール縮合型ノニオン界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等）等が例示される。この中で、陰イオン性界面活性剤の脂肪酸セッケンが好適に用いられる。

溶剤としては、上述のフェノール系樹脂成形体の製造に用いる溶剤の中から適

宜選択することができるが、環境への負荷の点から、エタノール、水が好ましい。

無機系バインダーは、水に溶けるものである必要があるが、好適にはリン酸塩化合物が用いられ、特に限定はないが、燐酸の金属塩化合物が好ましい。例えば、燐酸アルミニウム、燐酸亜鉛、燐酸ジルコニウム、燐酸ナトリウム、燐酸マグネシウム等の水溶性のものが好ましい。また、これらの水和物であってもよい（例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。そのうち、耐熱性、コストの点から、燐酸アルミニウム又はその水和物が最も好ましい。

非加熱硬化型バインダーは、上記に例示した 3 又は 4 官能性フェノール系化合物、架橋剤、及び触媒（特に酸触媒）を使用すればよい。

10 上記の各成分の配合量は、セラミック粉末 100 重量部に対し、界面活性剤 0.1 ～0.3 重量部程度、溶剤 10～100 重量部程度、燐酸塩化合物 10～20 重量部程度、非加熱硬化型バインダーの各成分の合計量が 1～120 重量部程度であればよい。各原料を配合し、均一に混合する。混合方法は、湿式混合（かき混ぜ）、スラリー化等の公知の方法を採用すればよい。

15 工程（D）は、上述の鋳物用砂型の製造方法における工程（B）と同様に行えばよい。

工程（E）では、工程（D）で得られる硬化物を、600～1900℃程度で焼成することにより目的の多孔質セラミック成形体を得る。焼成方法は公知の方法を用いれば良く、例えば、室温から 600℃程度に昇温した後、同温で一定時間焼成し、  
20 さらに上限 1900℃程度に昇温して一定時間焼成し、その後自然冷却する。この工程で、上記の樹脂バインダーが消失し、代わりに燐酸塩化合物が脱水縮合し高分子化して無機系バインダーとして機能する。得られる成形体の耐熱温度は、例えば、無機系バインダーとして燐酸アルミニウムを用いセラミックとしてアルミナを用いた場合には、上限 1900℃程度である。なお、得られる成形体は、工程（E）  
25 の硬化又は焼結温度以下で使用するのが好ましい。

本発明の多孔質セラミック成形体の製造法によれば、3 又は 4 官能性フェノール系化合物、触媒、溶剤の使用量等を選択することにより硬化時間を制御でき、発泡が消失するまでに泡による空隙を固定できる時間的余裕があるため、従来不可能であったセラミック発泡体の製造が可能となる。

また、本発明の多孔質セラミック成形体は、焼成前の成形体に対する焼成後の成形体の収縮率は実質的にゼロであり、具体的には、成形体の長さ方向に  $1/1000 \sim 5/1000$  程度の極めて小さい収縮率である。このような優れた特性は、次のような理由によるものと考えられる。すなわち、焼成温度が  $300 \sim 600^\circ\text{C}$  程度で有機系バインダーが消失するとともに、焼成温度が  $230^\circ\text{C}$  程度で無機系バインダーの硬化が始まり  $500^\circ\text{C}$  程度で無機系バインダーの硬化が完了し、さらに焼成温度を  $500^\circ\text{C}$  以上とすると硬化した無機系バインダーの結晶転移が起こり、無機系バインダーがより強固になり安定化するためであると考えられる。

上記の多孔質セラミック成形体は、断熱材として用いることも可能である。例えば、上記の製法に準じ、アルミナ系基材からなる多孔質セラミック成形体を製造した場合、該成形体の熱伝導率は  $0.08 \sim 0.12 \text{ kcal/mh}^\circ\text{C}$  程度の低い値となり、断熱材として好適に用いられる。ちなみに、空気の熱伝導率は  $0.025 \text{ kcal/mh}^\circ\text{C}$  である。

また、上記で得られる多孔質の成形体は、その細孔径の大きさに応じて種々のフィルタ等として用いることができる。フィルタとしては、例えば、アルミの精錬用などが挙げられる。その細孔径のサイズは、例えば、界面活性剤によるフォーム作製等の公知の方法により制御可能である。さらに、上記で得られる多孔質の成形体は、その孔の中に金属（例えば、アルミニウム、ニッケル、チタン、銀、銅等）を注入することにより、新たな機能を備えた無機多孔体・金属系の素材として用いることができる。

#### セラミック成形体

本発明は、上記の非加熱硬化型バインダーを用いた比較的密度の高いセラミック成形体の製造方法をも提供する。

本発明のセラミック成形体の製造方法は、セラミック粉末、磷酸塩化合物（水和物）、及び非加熱硬化型バインダーを混合する工程（F）、得られる混合物を成形用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程（G）、及び得られる硬化物を  $600 \sim 1900^\circ\text{C}$  で焼成する工程（H）からなる。

工程（F）のセラミック粉末及び非加熱硬化型バインダーの各成分は、上記多孔質セラミック成形体で例示されたものを用いることができる。磷酸塩化合物



(水和物)は、磷酸アルミニウム、磷酸亜鉛、磷酸ジルコニウム、磷酸ナトリウム、磷酸マグネシウム等の水和物を採用しうる（例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。

上記の各成分の配合量は、セラミック粉末 100 重量部に対し、磷酸塩化合物（水和物）10～20 重量部程度、非加熱硬化型バインダーの各成分の合計量 1～5 重量部程度であればよい。各原料を配合し、ボールミル、攪拌混合等の公知の混合法により均一に混合する。この場合、溶剤を加えずに混合するが、必要に応じ溶剤（例えば、水）を加えスラリーとして混合しても良い。水の使用量は、少量でよいが使用目的に応じ適宜選択しうる。

工程（G）では、工程（F）で得られる混合物を成形用型枠に流し込み硬化させる。本工程では成形時に特に圧縮操作を加える必要はないが、圧縮成形を採用しても良い。圧縮成形時の圧力は、特に限定はなく形状を保つ程度の圧でよい。加熱処理は特に必要ない。本工程において、溶剤として水を用いない場合でも硬化が進行するのは、磷酸塩化合物（水和物）中の水がバインダー成分を溶解し硬化反応が進行するためであると考えられる。

工程（H）では、工程（G）で得られる硬化体を上記工程（E）と同様に処理することにより、目的のセラミック焼結体を得る。得られるセラミック成形体は、高い密度、高い強度を有している。

#### 匣鉢（セラミック製半導体製造治具）

本発明は、上記の非加熱硬化型バインダーを用いたセラミック製の匣鉢の製造方法をも提供する。

本発明の匣鉢の製造方法は、匣鉢製造用基材（例えば、アルミナ、チタン酸アルミナ、焼結マグネシア若しくは電融マグネシア、焼結スピネル若しくは電融スピネル）、及び非加熱硬化型バインダーを混合する工程（I）、得られる混合物を匣鉢用型枠に成型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程（J）、及び得られる硬化物を 600～1900℃で焼成する工程（K）からなる。

匣鉢とは、セラミック製半導体製造治具であるが、その高い品質要求に応えるためには、従来、匣鉢は高圧プレス又はCIP（静水圧による高圧を等方にかける装置。冷間等方圧成形。最大 4000 気圧程度を用いる。）により成形しなければならなかった。しかし、本発明の非加熱硬化型バインダーを用いた成形方法を用

いることにより、従来では極めて困難であったマグネシアのスリップキャスト成形が可能となり、成形体の特性も高圧プレスやCIPで成形されたものと比しても遜色がない。

まず工程(I)では、具体的には、製造する匣鉢に要求される特性より、匣鉢製造用基材として、例えば、焼結マグネシア若しくは電融マグネシア、焼結スピネル若しくは電融スピネル等を用いられた場合には、非加熱硬化型バインダーの成分のうち、3又は4官能性フェノール系化合物及び架橋剤は、前記「I. 非加熱硬化型バインダー」に記載のものが採用される。触媒は、塩基触媒が好ましく、中でも焼成により成形体から塩基触媒成分が消失し得る程度の、低い沸点或いは低い分解点を有するものが好ましい。例えば、アンモニア（水溶液であってもよい）、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、ピリジン、N, N-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン(DBN)、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等の塩基触媒が好ましい。混合は、水系でも可能であるが、非水系溶剤がより望ましい。非水系溶剤としては、アルコール系溶剤が例示され、好ましくはエタノール、メタノール等である。

上記の各成分の配合量は、電融マグネシア 100 重量部に対し、アルコール系溶剤 10~20 重量部程度、非加熱硬化型バインダーの各成分の合計量 1.5~7.5 重量部程度であればよい。非加熱硬化型バインダーの各成分の配合量は、3又は4官能性フェノール系化合物 1 モル部に対し、架橋剤が 0.2~1.8 モル部程度（好ましくは 0.2~1.5 モル部程度）、塩基触媒が  $10^{-5}$ ~0.3 モル部程度（好ましくは、 $10^{-4}$ ~0.1 モル部程度）であればよい。混合方法は、ボールミル、攪拌混合等の公知の混合法により均一に混合する。

続いて、工程(J)では、上記の各成分を混合した混合物を匣鉢用型枠に流し込み、室温にて 2~30 時間程度硬化させた後脱枠する。

さらに、工程(K)では、上記工程(E)と同様に、得られる硬化物を 600~1900℃で焼成し焼結させる。得られる成形体は形状に異常なく、従来のCIP成

形して焼成し焼結させたものと気孔率及び強度において遜色がない。

#### 炭素／炭素複合材料

本発明は、上記の非加熱硬化型バインダーを用いた炭素／炭素複合材料の製造方法をも提供する。

- 5      本発明の炭素／炭素複合材料は、例えば、炭素繊維（例えば、平織りPAN系炭素繊維）に上述の非加熱硬化型バインダー溶液を含浸させてプリプレグを形成し、該プリプレグを非加熱条件下で硬化させた後、得られた硬化物を不活性ガス中で1000℃程度まで焼成することにより製造することができる。上記の炭素繊維と非加熱硬化型バインダー溶液との接触には、含浸や塗布などが包含される。非
- 10   加熱硬化型バインダーの架橋剤としてフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド等を用いた場合、樹脂の残炭率60%以上の強固な炭素／炭素複合材料が製造される。

- 15      用いられる非加熱硬化型バインダー溶液の組成や濃度、硬化条件、焼成条件等は、「III. フェノール系樹脂成形体の製造方法」の記載と同様のものが採用される。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところを一層明らかにする。本発明は、これらの実施例によっては、制限されない。

#### 20      実施例 1

レゾルシン 55 g (0.5 モル) とパラトルエンスルホン酸 5 g を水 50cc に溶かし、37%ホルマリン水溶液 61 g (ホルマリンとして 0.75 モル) を加えたところ約 1 分でゲル化して硬化が完了した。

#### 実施例 2

- 25      パラトルエンスルホン酸を 10 g とする以外は、実施例 1 と同様に行なったところ、10～20 秒でゲル化して硬化が完了した。

#### 実施例 3

パラトルエンスルホン酸の代りに濃塩酸を 1cc とする以外は、実施例 1 と同様に行なったところ、瞬間的にゲル化して硬化が完了した。

実施例 4

水を 100cc とする以外は、実施例 1 と同様に行なったところ、2 時間でゲル化して硬化が完了した。

実施例 5

- 5     パラトルエンスルホン酸の代りにフェノールスルホン酸とする以外は、実施例 1 と同様に行なったところ、約 1 分でゲル化して硬化が完了した。

実施例 6

レゾルシンの代りに 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンとする以外は、実施例 1 と同様に行なったところ、瞬間的にゲル化して硬化が完了した。

- 10    実施例 7

ホルマリンの代りにベンズアルデヒドとする以外は、実施例 1 と同様に行なったところ、1~2 分でゲル化して硬化が完了した。

実施例 8

- 15    テレフタルアルデヒド 1.34g (0.01 モル) とパラトルエンスルホン酸 0.5g をエタノール 5cc に溶かしたものに、レゾルシン 1.1g (0.01 モル) をエタノール 5cc に溶かしたものを加えところ、10~20 秒でゲル化して硬化が完了した。

実施例 9

- 20    メタクレゾール 10.8g (0.1 モル) に 37%ホルマリン水溶液 12.2g (0.15 モル) とパラトルエンスルホン酸 3g を加えたところ、10~30 分でゲル化して硬化が完了した。

実施例 10

3, 5 ジメチルフェノール 12.2g (0.1 モル) をエタノール 10cc に溶かしたものに、テレフタルアルデヒド 13.4g (0.1 モル) とパラトルエンスルホン酸 5g をエタノール 20cc に溶かしたものを加えたところ、1~3 分でゲル化して硬化が完了した。

- 25    実施例 11

ホルマリン水溶液の代りにパラキシレングリコール 0.75 モル水溶液とし、パラトルエンスルホン酸 15g と濃塩酸 10cc を加える以外は、実施例 1 と同様に行なったところ、約 30 分でゲル化が開始し、3 時間で硬化が完了した。

実施例 12

平均粒径 200 ミクロンのアルミナ 35 重量%、アルミナシリカ軽量骨材である平均粒径 350 ミクロンの中空球 35 重量%、平均粒径 200 ミクロンのムライト 30 重量%からなるセラミック組成物 100 重量部に対し、15 重量部の水にレゾルシン 3 重量部を溶かしたもの、37%ホルマリン水溶液 5 重量部にパラトルエンスルホン酸 3 重量部を溶かしたもの、41.5%磷酸アルミニウム水溶液 15 重量部、及び陰イオン系界面活性剤(小野田ケミコ製 OFA-2) 0.15 重量部を加えてよく攪拌して気泡を生成した後成形用枠に流し込んで泡が消えないうちにゲル化させた。

これを 3 時間かけて室温から 600℃まで昇温し、同温で 2 時間焼成した。次に 2 時間かけて 600 から 1000℃まで昇温し、同温で 1 時間焼成して、その後室温まで自然冷却した。得られた成形体の気孔率は 65%で、比重は 0.6g/cm<sup>3</sup>であった。なお、得られたセラミクス発泡体の 1000℃における収縮率はほぼゼロであった。

#### 実施例 1 3

平均粒径 200 ミクロンの鋳物砂(ムライト) 100 重量部に対し、エタノール 10 重量部にレゾルシン 1.1 重量部を溶かしたもの、およびエタノール 10 重量部にテレフタルアルデヒド 1.34 重量部にパラトルエンスルホン酸 0.5 重量部を溶かしたものを加えてよく攪拌した後、型枠に注型することにより 2 時間放置して鋳型を成形した。脱枠後よく乾燥した後、鋳鉄溶湯を鋳込むことにより、鋳鉄鋳物を得た。鋳型から鋳物を得る一連の工程中、一切の匂いの発生が感じられなかった。

#### 実施例 1 4

エタノールの代りに水、テレフタルアルデヒドの代りに 37%ホルマリン水溶液 1.22 重量部を使う以外は実施例 1 3 と同様に処理することにより、鋳物を得た。

#### 実施例 1 5

平均粒径 200 ミクロンのアルミナ 35 重量%、アルミナシリカ軽量骨材である平均粒径 350 ミクロンの中空球 35 重量%、平均粒径 200 ミクロンのムライト 30 重量%からなるセラミック組成物 100 重量部に対し、15 重量部の水にレゾルシン 3 重量部を溶かしたもの、37%ホルマリン水溶液 5 重量部にパラトルエンスルホン酸 3 重量部を溶かしたもの、及び磷酸アルミニウム 15 重量部を加えてよく攪拌してゲル化させた。

これを 3 時間かけて室温から 600℃まで昇温し、同温で 2 時間焼成した。次に 2

時間かけて 600 から 1000℃まで昇温し、同温で 1 時間焼成して、その後室温まで自然冷却した。得られた成形体の気孔率は 35%で、比重は 2.5g/cm<sup>3</sup>であった。得られたセラミクス焼結体の 1000℃における収縮率はほぼゼロであった。

#### 比較例 1

- 5      フェノール 9.4g(0.1 モル)と 37%ホルマリン水溶液 12.2g(0.15 モル)にパラトルエンスルホン酸 19g(0.1 モル)を入れても反応しなかった。さらに濃塩酸 10cc を入れて常温で 24 時間以上放置しても反応しなかった。

#### 比較例 2

- 10      レゾールタイプのフェノール樹脂(リグナイト AH150 [水溶性タイプのフェノール樹脂、樹脂固形分 50%、平均分子量 200~300]) 10g に、パラトルエンスルホン酸 1g を入れて常温で 10 日以上放置しても硬化が不十分であった。

#### 実施例 1 6

パラトルエンスルホン酸の代りに 25%アンモニア水溶液 5g を使用する以外は実施例 1 と同様におこなったところ 10 分でゲル化して硬化が完了した。

- 15      実施例 1 7

25%アンモニア水溶液 10g を使用する以外は実施例 1 6 と同様におこなったところ 3 分でゲル化して硬化が完了した。

#### 実施例 1 8

- 20      25%アンモニア水溶液の代りに苛性ソーダ 1g を使用する以外は実施例 1 6 と同様におこなったところ 1 分でゲル化して硬化が完了した。

#### 実施例 1 9

- 25      平織り P A N 系炭素繊維を 5 c m 角の正方形のもの 8 枚に、35%レゾルシンメタノール溶液と 40%テレフタルアルデヒドおよび 1%パラトルエンスルホン酸メタノール溶液を混ぜ合わせたものを含浸させた。約 10 分後にゲル化して 30 分後に硬化したものを窒素ガス雰囲気下で 1000℃まで焼成したところ、マトリクスとしての樹脂の残炭率は 62%であった。

#### 比較例 3

レゾールタイプのフェノール樹脂を使用する以外は、実施例 1 9 と同様におこなったところ残炭率は 52%であった。

### 実施例 2 0

- 平均粒径 3 ミクロンの電融マグネシア 350 g にレゾルシン 6.6 g とテレフタルアルデヒド 2.7 g および 25 % アンモニア水溶液 0.04 g を 42 g のメタノールに溶解させたものによく混合させた後匣鉢用型枠に流し込んだ。17 時間後脱枠したものは
- 5 形状に異常なく 1610℃ まで焼成および焼結させたものは、従来の C I P 成形して焼成および焼結させたものと気孔率および強度に差が観られなかった。

### 実施例 2 1

炭化珪素、炭化ホウ素および炭素のそれぞれの粉末について実施例 1 2 と同様におこなったところこれらの多孔体の成形が可能であった。

### 10 実施例 2 2

- 0.6 ミクロンのアルミナ粉末を 35 % レゾルシンメタノール溶液と 40 % テレフタルアルデヒドおよび 1 % パラトルエンスルホン酸メタノール溶液を混ぜ合わせたものからペースト状に練りこみこれをシリコンゴムからなるドリルの型に流し込みドリルの刃の形状のものを得た。これを 1580℃ まで大気中で焼成させて脱バ
- 15 インダーした後焼結させることによりセラミック製のドリルの刃ができた。またこのものは鏡面光沢のセラミックであり磨きも不要であるため二次加工が省略できる。従来はこのようなものは不可能であった。

### 実施例 2 3

- アルミナ粉末に代えて鉄粉を用いる以外は実施例 2 2 と同様に行なったところ、
- 20 鉄製のドリルの刃ができた。ただし、この場合、熱処理は 1000℃ までとした。

### 発明の効果

- 本発明の非加熱硬化型バインダーによれば、従来必要であった金型、加熱、プレス等に必要となる大型の機器が不要となり、生産工程の簡略化が可能になる。つまり、原料のフェノール系化合物から 1 工程でかつ加熱処理なしで硬化が可能なた
- 25 め、高価な金型を必要とせず、多大なエネルギーも必要とせずフェノール系樹脂成形体を簡便に製造することができる。

また、原料を選定することにより悪臭物質や有害物質であるホルマリンやフェノールを使用せずに同様のバインダー効果が得られるため、生産工程における環

境を大幅に改善することができる。

また、3又は4官能性フェノール系化合物、架橋剤、触媒、及び溶剤の種類や使用量を選択することにより硬化時間を制御できるため、発泡が消失するまでに泡を固定でき従来不可能であったセラミック発泡体（多孔質セラミック成形体）

5 の製造が可能となる。

本発明の非加熱硬化型バインダーは、広範な用途に用いることができる。例えば、不活性ガス雰囲気下で焼成後に高い残炭率を有するという性質を利用し、強固な炭素-炭素複合材料用バインダーとして用いることができる。また、常温常圧で型枠に流し込むだけで成形できるため、従来困難であったマグネシア等から

10 なる匣鉢のスリップキャスト成形が可能となる。また、発泡体（多孔質体）の成形が容易であるため、断熱材、各種フィルタ等の成形が可能となる。さらに、セラミック、金属粉末等を基材とする複雑かつ精密な形状の成形体の形成も可能となる。



## 請求の範囲

1. フェノールのベンゼン環上に1又は2個の電子供与性基を有する3又は4官能性フェノール系化合物、架橋剤、及び触媒を主成分とする非加熱硬化型  
5 バインダー。
2. 3又は4官能性フェノール系化合物が、1, 2-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン（レゾルシン）、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、メタクレゾール、及び3, 5-ジメチルフェノールからなる群から選ばれる少なくとも1つである請求の範囲第1に記載の非加熱硬化型バインダー。
- 10 3. 架橋剤が、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、及びテレフタルアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルデヒド化合物、及び／又は、オルソキシレングリコール、パラキシレングリコール、メ  
15 タキシレングリコール、1, 3, 5-トリメチロールベンゼン、1, 2, 4-トリメチロールベンゼン、及び1, 2, 3-トリメチロールベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも1つのキシレングリコール類である請求の範囲第1又は2に記載の非加熱硬化型バインダー。
4. 触媒が、酸触媒又は塩基触媒である請求の範囲第1, 2又は3に記載の非加熱硬化型バインダー。
- 20 5. 酸触媒が、無機酸触媒又は有機酸触媒である請求の範囲第4に記載の非加熱硬化型バインダー。
6. 塩基触媒が、無機塩基触媒又は有機塩基触媒である請求の範囲第4に記載の非加熱硬化型バインダー。
7. 3又は4官能性フェノール系化合物1モル部に対し、架橋剤0.2～2.0モ  
25 ル部、酸0.005～0.3モル部を含有する請求の範囲第5に記載の非加熱硬化型バインダー。
8. 3又は4官能性フェノール系化合物1モル部に対し、架橋剤0.2～2.0モル部、塩基 $10^{-5}$ ～0.3モル部を含有する請求の範囲第6に記載の非加熱硬化型バインダー。

9. フェノールのベンゼン環上に1又は2個の電子供与性基を有する3又は4官能性フェノール系化合物と溶剤とを含む第1液、及び架橋剤と触媒と溶剤とを含む第2液からなる非加熱硬化型バインダーキット。

10. 10. フェノールのベンゼン環上に1又は2個の電子供与性基を有する3又は4官能性フェノール系化合物と触媒と溶剤とを含む第1液、及び架橋剤と溶剤とを含む第2液からなる非加熱硬化型バインダーキット。

11. 基材、請求の範囲第1～8のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダー、及び必要に応じ溶剤を含む混合物を、非加熱条件下で成形・硬化することを特徴とするフェノール系樹脂成形体の製造方法。

12. さらに、得られる硬化物を焼成することを特徴とする請求の範囲第11に記載の製造方法。

13. 基材が、セラミック、炭素、天然鉱物、ガラス、金属、木粉、パルプ、綿屑、布チップ、及び紙からなる群から選ばれる少なくとも1つである請求の範囲第12に記載の製造方法。

14. 請求の範囲第11～13のいずれかに記載の製造方法により製造されるフェノール系樹脂成形体。

15. 15. 鋳物砂、溶剤、及び請求の範囲第1～8のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダーを混合する工程(A)、及び得られる混合物を成形用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程(B)からなる鋳物用砂型の製造方法。

16. 請求の範囲第15に記載の製造方法により製造される鋳物用砂型。

17. セラミック粉末、界面活性剤、溶剤、燐酸塩化合物、及び請求の範囲第1～8のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダーを混合する工程(C)、得られる混合物を成形用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程(D)、及び得られる硬化物を600～1900℃で焼成する工程(E)からなる多孔質セラミック成形体の製造方法。

18. 請求の範囲第18に記載の製造方法により製造される多孔質セラミック成形体。

19. セラミック粉末、燐酸塩化合物(水和物)、及び請求の範囲第1～8の

いずれかに記載の非加熱硬化型バインダーを混合する工程 (F)、得られる混合物を成形用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程 (G)、及び得られる硬化物を 600～1900℃で焼成する工程 (H) からなるセラミック成形体の製造方法。

5    20.    請求の範囲第 19 に記載の製造方法により製造されるセラミック成形体。

21.    焼結マグネシア若しくは電融マグネシア又は電融スピネル若しくは焼結スピネル、非水系溶剤、及び項 1～8 のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダーを混合する工程 (I)、得られる混合物を匣鉢用型枠に注型し非加熱条件下で成形・硬化させる工程 (J)、及び得られる硬化物を 600～1900℃で焼成する工程 (K) からなる匣鉢の製造方法。

10

22.    成形方法がスリップキャスト成形である請求の範囲第 21 に記載の製造方法。

23.    炭素繊維に、溶剤及び請求の範囲第 1～8 のいずれかに記載の非加熱硬化型バインダーを含む混合物を接触させて塗膜を形成し、該塗膜を非加熱条件下で硬化させた後、得られた硬化塗膜を焼成することを特徴とする炭素／炭素複合材料の製造方法。

15

24.    請求の範囲第 23 に記載の製造方法により製造される樹脂の残炭率が 60%以上である炭素／炭素複合材料。

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/12568

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>C08G 8/04, C08J 5/04, B22C 1/22, C04B 35/634  
//C08L61:04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup>C08G 8/00-8/38, C08J 5/04-5/10, B22C 1/22,  
C04B 35/634

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 55-45737 A (リグナイト株式会社) 1980.03.31 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 11, 13-16 3, 6, 8-10, 12, 17-24
X A	JP 8-59957 A (三井東圧化学株式会社) 1996.03.05 請求項1-3, 第5頁左欄第37-48行, 右欄第4-10行 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 8, 11, 13, 14 3, 5, 7-10, 12, 15-24
A	JP 11-156479 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1999.06.15 請求項1, 第3頁右欄第33-39行 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.10.03

国際調査報告の発送日

2003.11.11

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-187924 A (リグナイト株式会社) 2002. 07. 05 請求項1, 第2頁左欄第19-23行 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 58-213673 A (名古屋油化学工業株式会社) 1983. 12. 12 全文 (ファミリーなし)	1-10, 17-20
A	JP 56-88869 A (松下電工株式会社) 1981. 07. 18 全文 (ファミリーなし)	1-10, 17-20
A	JP 2000-109359 A (川崎製鉄株式会社、黒崎窯業株式会社) 2000. 04. 18 請求項1, 2, 第2頁右欄第28-33行 (ファミリーなし)	1-10, 21, 22
A	JP 2000-1599 A (鹿島石油株式会社) 2000. 01. 07 請求項3, 第27頁左欄第36-49行 (ファミリーなし)	1-14, 23, 24

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

調査の結果、請求の範囲1, 2, 4-8に記載の「非加熱硬化型バインダー」は、C欄に記載の文献に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。したがって、請求の範囲1-24の間にPCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。  
よって、請求の範囲1-24は、発明の単一性を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。